
(54) MANUFACTURE OF POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILM

(11) 2-202018 (A) (43) 10.8.1990 (19) JP
(21) Appl. No. 64-21630 (22) 31.1.1989
(71) TONEN CORP (72) HISASHI KAKIGI(2)
(51) Int. Cl. H01L21/205//H01L31/04

PURPOSE: To obtain a polycrystalline silicon thin film of high quality at a low temperature on the substrate other than single crystal silicon by a method wherein polycrystalline silicon is grown on a substrate using silane as film-forming gas and also using reaction gas, containing fluoric gas but not containing hydrogen gas, as etching gas.

CONSTITUTION: A substrate other than single crystal silicon is used as a substrate, silane is used as film-forming gas, and reaction gas containing fluoric gas and not containing hydrogen gas is used as etching gas. Accordingly, hydrogen is not used as diluting gas in the reaction gas, hydrogen is only brought into plasma by the dissolution of difluorosilane and the like which will be conjointly used as silane and etching gas, and the covering crystal surface with hydrogen when a silicon thin film is grown can be prevented. Moreover, the fluoric gas which has the reaction activity higher than that used in the past. Consequently, as the silicon thin film grown surface is exposed in a clean state, the growth of polycrystalline silicon can be conducted in an extremely uniform manner. As a result, a high quality polycrystalline silicon thin film having a large electron mobility can be obtained even when a substrate other than single crystal silicon is used.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-202018

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)8月10日
H 01 L 21/205
// H 01 L 31/04 7739-5F
7522-5F H 01 L 31/04 X
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 多結晶シリコン薄膜の製造方法

⑯ 特 願 平1-21630

⑰ 出 願 平1(1989)1月31日

⑱ 発 明 者 柿 木 寿 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 長 原 達 郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 福 井 慶 太 郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 滝 田 清 暉

明 細 書

1. 発明の名称

多結晶シリコン薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

プラズマCVDによりシリコン原子を有する原料を含有した反応ガスをプラズマ化し、加熱基板上に多結晶シリコン薄膜を形成せしめる方法であって、該基板として単結晶シリコン以外の基板を使用すると共に、成膜性ガスとしてシランを、エッチング性ガスとして弗素ガスを含有し水素ガスを含まない反応ガスを用いて前記基板上に多結晶シリコンを成長せしめることを特徴とする多結晶シリコン薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は薄膜トランジスタ等の半導体素子や太陽電池に利用し得る多結晶シリコン薄膜の製造方法に関し、特に低温でガラス等の基板上に形成せしめることのできる多結晶シリコン薄膜の製造方法に関する。

《従来の技術》

多結晶シリコン薄膜は数百 μ m～数 μ mの結晶シリコンが多数集合した状態であり、従来その薄膜は主として熱CVD法によって製造されている。

例えば、特開昭58-172217号では、400～900℃の反応室へシラン化合物を供給して熱CVDを行い、基板上へ多結晶シリコン薄膜を形成せしめることを開示している。

しかしながら上記方法では、伝熱効率の悪い反応ガスを高温に加熱するため大量の熱エネルギーを必要とするだけでなく、加熱冷却に時間とコストがかかりすぎて薄膜の生産性が悪いという問題がある上、400～700℃程度の温度条件を使用した場合には製膜速度が遅く実用的でないという欠点があった。

又、一般に多結晶シリコン薄膜はアルミナやグラファイトなど結晶シリコン以外の材質の基板上へ形成させるため、700℃以上もの高温にさらされると基板中に含有されるアルミニウムやニッケルなどの不純物が新たに形成されるシリコン結

品中に拡散して、堆積される薄膜の特性を悪化させることが知られている（「最新LSIプロセス技術」、p109、昭和58年発行、前田和夫著工業調査会編）。又、ガラス基板は融点が低く、700℃以上では基板として使用することが困難でもある。

更に、最近の研究によって、熱CVD法によって作製した多結晶シリコンの場合は、作製時の温度が高いためにシリコン粒子間の隙間が多く互いに密着していない事に加え、結晶粒界のダングリングボンドが電気的特性を劣化させることが判明し、斯る不都合を是正するために結晶粒界を水素でパッシベーションさせる必要がある等の欠点があった。

このため、最近低温で多結晶シリコン薄膜を製造することのできるプラズマCVD法が注目されている（特開昭63-157872号、同63-175417号参照）。これらの方法においては反応ガスの一成分として多量の水素ガスを使用するため、得られた多結晶シリコンは熱CVD法に

よる場合よりシリコン粒子間に水素を含有し、一度作製した多結晶シリコンを後からパッシベーションする必要はないという長所を有する。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、上記方法により得られた多結晶シリコン薄膜は約2.5原子%以上の水素を含有し、シリコン結晶粒子は高々500Å程度であって多結晶シリコン薄膜の性能面で更に改善の余地があった。

そこで、本発明者等は基板温度を低温にすることができるとする利点を有するプラズマCVD法による多結晶シリコン薄膜の製造方法について更に研究を進めた結果、特に水素を反応ガスとして使用しない場合には、多結晶シリコンの粒径を0.05~3μm程度迄拡大することができ、これによって多結晶シリコン薄膜の物性を改良することができること及び、成膜性ガスとしてシランを使用し、エッチング性ガスとしてエッチング能力が高い弗素ガスを使用することにより特に良好な結果を得ることができることを見出し本発明に到

達した。

従って本発明の第1の目的は、低温で高品質の多結晶シリコン薄膜を製造するための改善された方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、プラズマCVD法によって、結晶粒径が大きく高性能の多結晶シリコン薄膜を製造する方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明の上記の諸目的は、プラズマCVDによりシリコン原子を有する原料を含有した反応ガスをプラズマ化し、加熱基板上に多結晶シリコン薄膜を形成せしめる方法であって、該基板として単結晶シリコン以外の基板を使用すると共に、成膜性ガスとしてシランを、エッチング性ガスとして弗素ガスを含有し水素ガスを含まない反応ガスを用いて前記基板上に多結晶シリコンを成長せしめることを特徴とする多結晶シリコン薄膜の製造方法によって達成された。

以下に本発明の製造方法について詳述する。

本発明で使用する基板は、ガラス、セラミック、

金属等、単結晶シリコン以外の基板の中から適宜選択して使用することができる。

単結晶シリコンを基板として用いた場合には、プラズマCVDとして結晶化の条件を選択するとエピタキシャル膜が得られ本発明の多結晶シリコン薄膜は得られない。そこで本発明においては、単結晶シリコン以外の上記の基板上にプラズマCVD法によって多結晶シリコン薄膜を形成せしめる。

多結晶シリコンを成膜するためのシリコン原子供給ガスとして、本発明においては、 SiH_4 、 Si_2H_6 及び Si_3H_8 から成る群から選択された少なくとも1種のシランを用いる。

又、エッチング性ガスとしては F_2 を使用するが、 F_2 のみでなく SiH_3F 、 X （ X は F 又は Cl 原子であり、 n は1~4の整数好ましくは2~4の整数である）を併用することもできる。このような併用することのできるエッチングガスとしては特に SiF_4 が好ましい。

併用することのできるフロロシランなどのガス

は、量%でシランに対し100%以下特に5~80%の添加量とすることが好ましい。

エッチング性ガスはプラズマ条件下においてシリコン表面をエッチングすることのできる弗素原子を放出する。即ち、プラズマ中の弗素原子は①常に清浄なシリコン成長表面を露出させる、②成長シリコン薄膜中の不純物の除去、③気相中のシラン重合防止等の機能を有すると考えられる。

本発明は多結晶シリコンを得るものであるので、特に結晶成長とエッチングのバランスをとることが要求される。このようなバランスは、前記シランとエッチング性ガス特に弗素ガスを適宜混合して使用することにより容易に調整することできる。

弗素ガスの使用量はシランの0.1~50倍、特に0.1~10倍(容積比)更には0.1~1倍とすることが好ましい。0.1倍より少ないとエッチング効果が弱く、50倍を越えるとエッチングが強すぎてシリコン結晶薄膜を形成することができない。

本発明においてはエッチングガスとして活性に

富んだ弗素ガスを使用するので、反応ガス中に釈ガスとしてヘリウム、ネオン、アルゴンの中から選択される少なくとも1種の不活性ガスを添加することが好ましい。この場合添加する不活性ガスの量は弗素ガスの0.1~50、000倍好ましくは1~1、000倍、更に好ましくは5~100倍である。50、000倍以上では成膜性ガスであるシランの濃度が薄すぎるためシリコン結晶薄膜の成長が著しく遅くなる一方、0.1倍以下では反応ガス中の弗素濃度が高いので装置の腐蝕が問題となることがある。

プラズマを発生させるチャンパー内の圧力は基板上に到達する原子等が有するエネルギー量に関係するので、その圧力は0.1 Torr~15 Torrとすることが必要であり、特に0.5 Torr~10 Torr更には1~5 Torrとすることが好ましい。

本発明においては、従来法とは異なり、反応ガス中に水素ガスを使用しない事が最大の特徴である。

本発明においては、上記の条件を満たした反応ガスを、電力密度0.1~5 W/cm²、好ましくは1~3 W/cm²で放電して反応ガスをプラズマ化し、約100℃~700℃好ましくは約100℃~600℃、更に好ましくは約200℃~500℃の間の一定温度に維持したシリコン単結晶以外の前記基板上に多結晶シリコン薄膜を形成せしめる。

放電は、高周波放電、直流放電又はマイクロ波放電等の何れであっても良い。

基板温度が100℃より低いと非晶質相が現れ、微結晶構造となり品質が悪化する。基板温度を700℃より高くした場合には装置の腐食が顕著である上、低温法としてのプラズマCVDの利点を生かせなくなる。

電力密度は反応ガスの種類及び圧力によって異なるが、電力密度が0.1 W/cm²より小さいと反応ガスの圧力を十分低下させなければならないので成膜速度が遅く、5 W/cm²を越えると薄膜の品質を高く維持することができないので好ましくない。

尚、本発明においては真性の多結晶シリコン薄膜を作製することができるのみならず、反応ガス中に元素周期律表Ⅲ族又は第Ⅴ族のドーパントガスを混合することにより、形成される多結晶シリコン薄膜をp型又はn型とすることができる。

この場合の上記ドーパントガスとしては、例えばジボラン、ホスフィン、アルシン等の水素化合物が挙げられる。

〈作用〉

本発明のシリコン薄膜成長法においては反応ガス中に水素を希釈ガスとして使用しないので、水素はシラン及びエッチング性ガスとして併用されることのあるジフロロシランなどの分解によってプラズマ中に持ち込まれるだけであり、従って従来法の場合と異なりシリコン薄膜成長時に水素が結晶表面を覆うということがない。更に、従来法の場合に比して反応活性の高い弗素ガスを使用する。これらの理由から、本発明においては、シリコン薄膜成長表面は常に清浄な状態で露出されており、アモルファスシリコンや結晶粒界を形成す

る歪んだシリコン膜の形成が防止され、従って多結晶シリコン成長が極めて均一に行われるものと推定される。

本発明の方法によると、多結晶シリコン薄膜を形成するシリコン結晶粒子は約0.05 μ m以上、特に0.1 μ m～3 μ mと大きく成長し、従って薄膜中の結晶表面積が減少するので結晶界面に存在するダングリングボンドを封鎖するための水素の量も2原子%以下となり、0.2原子%以下とすることも容易である。このように、本発明によって得られる多結晶シリコン薄膜のシリコン結晶は粒径が大きく、含有される水素量が従来のプラズマCVD法によって得られる多結晶シリコン薄膜の場合より少ないので、得られた多結晶シリコン薄膜の物性は良好である。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば単結晶シリコン以外の基板を使用しても、電子移動度が大きい高品質の多結晶シリコン薄膜を低温で得ることができるので、Al、Fe、Niなどの不純物を

含有する基板を使用しても形成されるシリコン薄膜中に基板中の不純物が拡散することがない。従って、精製が十分でない安価な基板を用いることによって薄膜半導体素子の製造コストを大幅に引き下げることができるのみならず、この低コスト化に伴って、薄膜の用途を大幅に拡大することができる。

以下実施例に従って本発明を更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。
実施例1.

予め、 1×10^{-4} Torrの高真空にした反応室内に、 $F_2 : SiH_4 : He = 1 : 2 : 9$ の混合ガスを反応ガスとして100SCCMで供給し、反応ガスの圧力を1.2Torrに調整した。次いでこの反応ガスを13.56MHzの高周波電源を用いて、電力1.3W/cm²で分解し、400℃に加熱されたガラス基板上に2.0 μ mの厚さとなる多結晶シリコン薄膜を形成させた。

上記の如くして得られた試料につき、X線回折によってその粒径を測定した所、その平均粒径は

1,000Å以上であった。更に、この薄膜の電子移動度は約50cm²/ボルト・秒、水素含有量は0.1原子%以下であった。

実施例2～6.

実施例1と同様にして第1表の条件で多結晶シリコン薄膜を得、同様の測定をした。結果を第1表に示した。尚第1表には、実施例1の条件及び結果も併記した。

第1表

実施例NO.	基板の種類	F_2/SiH_4	温度(℃)	圧力(Torr)	X線回折法による平均結晶粒径(Å)	水素含有量(原子%)	電子移動度(cm ² /Vs)
1	ガラス	1/2	400	1.2	1,000以上	0.12以下	約50
2	ガラス	1/2	350	1.2	1,000以上	0.12以下	約50
3	ステンレス	1/2	400	1.2	約1,000	0.12以下	約10
4	ガラス	5/1	400	2.0	1,000以上	0.12以下	約50
5	ガラス	8/1	400	2.5	1,000以上	0.12以下	約50
6*	ガラス	2/1	400	2.0	1,000以上	0.12以下	約40

*: SiF_4 を SiH_4 の80%含有

BEST AVAILABLE COPY

比較例1～3.

反応ガスの供給量を60SCCMとし、第2表の条件で実施例1と同様にしてシリコン薄膜を形成させた。得られたシリコン薄膜の性状は第3表に示した通りである。

第2表

比較例	反応ガス	比率	温度 (℃)	圧力 (Torr)	試電流 (W/cm ²)
1	H ₂ :SiH ₄	1:0.01	300	5.0	2.0
2	H ₂ :SiH ₄ :SiF ₄	1:0.1:1	400	1.0	1.0
3	H ₂ :SiH ₄ :SiF ₄	1:0.02:0.2	400	1.0	1.0

第3表

比較例	電子移動度 (cm ² /V·S)	シリコン膜	結晶の平均粒径 (Å)	水素含量 (原子%)
1	0.5	微結晶含有アモルファス	150	8
2	1.3	微結晶	300	10
3	7	多結晶		3

第3表の結果から明らかな如く、比較例1及び2では多結晶シリコン薄膜が得られず、比較例3で得られた多結晶シリコン薄膜の性状は本発明の多結晶シリコン薄膜に比して劣ることが確認された。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田 清 輝

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)